

**Japanese Patent Laid-open Publication No. JP51-74580**

In Japanese Patent Laid-open Publication No. Sho. 51-74580, technology is disclosed where gaseous phase etching of semi-conducting material composed of elements of groups III - V is implemented in an inert gas atmosphere containing halides and hydrides of group V elements, while hydrides of group V elements are simultaneously introduced. According to the same publication, it is disclosed that it is possible to obtain a substrate surface that is flat with a superior mirror finished surface.

**BEST AVAILABLE COPY**



(2,000円)

特 許

28 (特許法第38条ただし書の)  
規定による特許出願  
昭和49年12月25日

特許庁長官 殿

発 明 の 名 称 半導体物質の気相エッチング処理方法  
特許請求の範囲に記載された発明の数( 2 )

発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町8丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立研究所内

氏 名 鏡 味 照 行

(ほか1名)

特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

名 称(510)株式会社 日立製作所

代 表 者 吉 山 博 吉

代 理 人

居 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所 内

電話東京 270-2111 (大代表)

氏 名(6189)弁理士 高 橋 明

明 細 書

発明の名称 半導体物質の気相エッチング処理方法

特許請求の範囲

(1) III～V族元素からなる半導体物質の気相エッチングを、V族元素のハロゲン化物および同元素化合物を含む不活性ガスの雰囲気下で実施することを特徴とする半導体物質の気相エッチング処理方法。

(2) III～V族元素からなる半導体物質の気相エッチングを、該半導体物質を約800～1200℃の温度範囲下に保ち、かつV族元素のハロゲン化物および同元素化合物を含む不活性ガスの雰囲気下で実施することを特徴とする半導体物質の気相エッチング処理方法。

発明の詳細な説明

本発明はIII～V族元素からなる半導体物質の処理方法に係り、特にエピタキシャル成長工程前における同上半導体基板の改良された気相エッチング方法に関する。

⑪特開昭 51-74580

④③公開日 昭51.(1976)6.28

②①特願昭 49-148137

②②出願日 昭49.(1974)2.25

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

7113 57

6603 57

6851 57

⑤②日本分類

99(5)C3

99(5)B15

99(5)D2

⑤①Int.Cl?

H01L 21/306

H01L 21/20

H01L 29/91

従来、III～V族元素からなる半導体物質、例えば砒化ガリウム(GaAs)のエッチング法として、一般に不均等化反応法あるいは $\text{HCl}-\text{H}_2\text{A}-\text{H}_2$ 系による気相エッチング法等のごとき水素ガスをキャリアガスとして用いる方法が用いられている。

第1図は前者の代表装置例であるGaAsの気相成長装置を示すもので、1は第1(加熱)帯、2は一般に800～900℃に保たれるGa源、3は通常約750℃に保たれるGaAs基板、4は第2(加熱)帯、5は反応管である。

かかる装置において、気相エッチングは以下により行なわれる。

すなわち、気相成長工程に先立ち、先づGaAs基板の温度をGa源の温度よりやや高めに保ち、続いて三塩化砒素( $\text{AsCl}_3$ )を、パンプを通して導かれるキャリアガスの水素とともに反応管内へ送る。

Gaが完全に反応管内へ飽和するまでこの状態を続ける。飽和が終了したところで、一旦 $\text{AsCl}_3$

の送入を止め、次いで基板を所定位置に押し込んで温度が平衡になるまで、例えば5～15分間放置する。

その後、再度  $\text{AsCl}_3$  の供給を行なうことにより気相エッチングが達成される。

しかしながら、この方法によるときは前記説明からも明らかなように、析出（成長）反応とエッチング反応が共存した形となつてゐるため、エッチング層厚の精度ある制御が困難となり、従つて再現性、ひいては量産性の上で大きな不利をともなう。

さらに他の欠点は、基板の移動が必要なため反応系にリーク（漏れ）を生じ易く、これにともなつて、品質面で必ずしも充分な結果が得られないばかりか危険でもあることおよび復数の加熱帯を要することから生ずる設備費上の不利と温度制御の困難性等である。

前記した後者の方法、すなわち  $\text{HCl}-\text{H}_2-\text{AsH}_3$  系による気相エッチング方法では、反応系の加熱手段として安価な高周波誘導加熱方式を

用し、向上した特性のダイオードを与えることが可能であり、かつ再現性、生産性、経済性等においてすぐれており、しかも危険性の少ない半導体物質の気相エッチング処理方法を提供するにある。

本発明の要旨は、Ⅲ～Ⅴ族元素からなる半導体物質の気相エッチングを、Ⅴ族元素のハロゲン化合物および同水化物を含む不活性ガスの雰囲気下で実施することを特徴とする半導体物質の気相エッチング処理方法である。

本発明において、Ⅲ～Ⅴ族元素からなる半導体物質は、かかる範囲に含まれる元素の1種または2種以上の組合せから選ばれる公知の半導体物質を広く包含する。

例えば、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{GaAsP}$ 、 $\text{AlAsP}$ 、 $\text{InSb}$  を具体例として示すことができる。

また、Ⅴ族元素のハロゲン化合物としては、例えば  $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{POCl}_3$  のごとき塩化物またはオキソ塩化物、 $\text{PBr}_3$  のごとき臭化物を代表例と

利用できる点で設備費の面から有利であるが、エッチング表面に凹凸を生じ易いため、所望する鏡面体が得られない上に反応副生物が該表面に付着し易い等の欠点があり、品質面で問題がある。

このように従来法は、品質面、再現性、操作性および設備費用面等において欠点を有しているが、さらに、以下の共通した不利をともなう。

すなわち、従来法は、いずれもキャリアガスとして一般に水素ガスを用いているが、水素ガスは原料ガス（ $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{AsH}_3$  等）に比して比重が小さいため、反応管内において原料ガスの充分な混合が達成され難く、従つて成長層の厚さは不均一となり易い。

また、水素ガスの存在は、高温反応条件と相俟つて反応管等に使用されている石英管類を還元し、発生するシリコン類が成長層に混入する等の不利をもたらすこともある。

さらにまた、水素の使用自体、可燃性であるために危険でもある。

本発明の目的は、前記した従来技術の欠点を克

して示し得る。

さらに、Ⅴ族元素の水素化合物の例としては、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{PH}_3$  を示すことができる。

本発明において使用される不活性ガスは、かかる意味において一般的に公知のガスを広く包含するが、特にアルゴン（ $\text{Ar}$ ）が好ましい。

気相エッチングに際し、半導体物質は高温下に保たれる。

特に好ましい温度のは約  $800 \sim 1200^\circ\text{C}$  の範囲である。

本発明を実施することにより、後述する実施例からも明らかなようにすぐれた電気特性を与えるエッチング物を再現性よく、しかも高い生産性の下に得ることができる。

さらに本発明に従えば、反応系の加熱に安価な高周波誘導加熱方式を適用可能なため、設備費は比較的輕微となる。上に温度調節も容易である。

かつ、キャリアガスとして不活性ガスを採用するため火災等の危険はない。

実施例 1

GaAs基板をAsCl<sub>3</sub>-アールシン(AsH<sub>3</sub>)-Ar系で気相エッチングする場合について説明する。

n型キャリア濃度 $1 \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のSiドープGaAs(面方位100)基板をトリクレン、アセトンで脱脂後、硫酸系エッチング液でエッチングし、脱イオン水洗浄、メタノール洗浄の各処理を順次施した後乾燥する。

得られた基板を、第2図に示す本発明の実施に適した装置例のグラフアイト加熱治具6上に設置し、全体を反応炉7内へ挿入する。なお、反応炉7は直径4cm、長さ50cmの透明石英管からなり、この石英管の一方の端は、エッチング試薬およびキャリアガスを案内するための入口を備えており、他端は被エッチング基板8の出し入れの場合に開放され、かつ気相エッチング実施中は外気と反応系との遮断を行なうとともに、反応系から排出されるガスの排出口を備えた(以上特に図示されていない)フランジリが設けてある。

基板を反応炉内へ挿入後、反応系内にArを

2L/minの流量下に供給し、一方前記加熱治具を高周波加熱して基板を昇温させる。

基板温度が550℃になったところで、AsH<sub>3</sub>ガスを180mL/min添加する。

昇温を続け、基板温度が950℃になったところでAsCl<sub>3</sub>を400mL/min供給する。

該AsCl<sub>3</sub>の供給にともなつて、気相エッチングが開始される。これを5分間実施した後、AsCl<sub>3</sub>ガスの供給を止め、かつ加熱を止めて降温する。

550℃になったところでAsH<sub>3</sub>の供給を止め、この状態で基板を常温まで放冷する。

かくしてエッチング処理されたGaAs基板は、2.8μmのエッチング層を有し、その表面は平滑であり、かつ気相エッチング以前の鏡面基板と同程度の鏡面性を保っていることが知られた。

第3図は、本実施例に準じた条件下でエッチング温度とエッチング速度の関係を求めた結果を示すものである。

第4図から、温度が高くなるにつれエッチング

速度は増大することが知られる。

なお、エッチング速度が増大するにつれ、鏡面状態も一般に好ましくなることが明らかとなつた。これらの結果は、本発明におけるエッチング温度の特に好ましい範囲が800℃以上であることを示唆するものである。

#### 実施例2

GaP基板を三塩化リン(PCl<sub>3</sub>)-ホスフィン(PH<sub>3</sub>)-Ar系で気相エッチングする場合について説明する。

実施例1と同様にしてGaP基板を脱脂、洗浄、乾燥した後、同様反応装置へ挿入する。

次いで、以下により気相エッチングを実施した。

先づ、Arガスを反応系内に2L/minの流量下に供給し、次いでPH<sub>3</sub>を180mL/min添加する。

しかる後、加熱治具を高周波加熱し、基板温度が950℃になったところでPCl<sub>3</sub>を400mL/min供給し、気相エッチングを開始する。

これを10分間実施した後、PCl<sub>3</sub>ガスの供

給を止め、かつ加熱を止めて降温させる。

400℃以下になったところでPH<sub>3</sub>の供給を止め、この状態で(Ar雰囲気下)基板を常温まで放冷する。

得られたエッチングGaP基板は30μmのエッチング層を有しており、その表面は気相エッチング処理前のGaP基板表面と同程度の鏡面性を保っていた。

#### 実施例3

GaAs基板上にエピタキシャル成長したGaAlAs層(以下、GaAlAs-on-GaAs基板と称することがある)をAsCl<sub>3</sub>-AsH<sub>3</sub>-Ar系で気相エッチングする場合について説明する。

なお、前記GaAlAs-on-GaAs基板は以下を包含する。

すなわち、n型GaAs上にエピタキシャル成長したn型GaAlAsおよびp型GaAs上にエピタキシャル成長したp型GaAlAs。

GaAlAs-on-GaAs基板は実施例1

と同様にして、脱脂、乾燥され、同様反応装置へ  
Arガス2L/minの供給下に挿入される。

次いで加熱治具を高周波加熱し、もつて該基板  
を昇温させる。該基板温度が650℃になつたところ  
で、AsH<sub>3</sub>ガスを180mL/min添加する。

昇温を続け、基板温度が900~920℃にな  
つたところでAsCl<sub>3</sub>を400mL/min供給  
し、気相エツティングを開始する。

これを2分間実施した後、AsCl<sub>3</sub>ガスの供給  
を止め、かつ加熱を止めて降温させる。

650℃まで下つたところでAsH<sub>3</sub>ガスの供給  
を止め、この状態(Ar雰囲気下)で基板を常  
温まで放冷する。

得られたエツティングGaAs on GaAs  
基板は1.5μのエツティング層を有しており、その  
表面は平坦でかつ鏡面性を有していた。

#### 実施例4

GaAs基板上にエビタキシャル成長したGaAsP  
層からなる基板およびGaAsP基板のそれぞれ

エツティング前の基板と同様に平坦かつ鏡面性を保つ  
ていた。

#### 実施例5

本実施例は実施例1で得られた気相エツティング  
物に、公知の熱分解気相成長法によりGaAs層  
をエビタキシャル成長せしめてpn接合を形成せ  
しめ、これを用いて製作した赤外発光ダイオード  
の特性を評価し、もつて本発明方法の効果を明ら  
かにするためのものである。

すなわち、実施例1に従い気相エツティングした  
GaAs基板を同一反応帯において下記条件下に  
てエビタキシャル成長する。

基板温度700℃、Arキャリアガス流量2L  
/min、AsH<sub>3</sub>供給ガス流量130mL/  
min、Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>供給ガス流量8.5mL  
/min、ドーパント用Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>供給  
ガス流量12mL/min、エビタキシャル成長  
時間50分。

エビタキシャル成長後、950℃で10分間加  
熱処理し、次いで高周波発振機を止めて650℃

につき、AsCl<sub>3</sub>-PCl<sub>3</sub>-AsH<sub>3</sub>-PH<sub>3</sub>-Ar系で  
気相エツティングする場合について説明する。

各基板は実施例1と同様にして脱脂、乾燥され、  
同様な反応装置へArガス2L/minの置換下  
に挿入される。

次いで、加熱治具を高周波加熱し、もつて該基  
板を昇温させると同時にAsH<sub>3</sub>ガスとPH<sub>3</sub>ガ  
スをそれぞれ80mL/min供給する。

昇温を続け、基板温度が950℃になつたところ  
で、AsCl<sub>3</sub>ガスとPCl<sub>3</sub>ガスをそれぞれ  
200mL/min供給し、気相エツティングを開  
始する。

これを5分間実施した後、AsCl<sub>3</sub>ガスと  
PCl<sub>3</sub>の供給を止め、かつ加熱を止めて降温さ  
せる。

約800℃まで下つたところでAsH<sub>3</sub>ガスと  
PH<sub>3</sub>ガスの供給を止め、この状態(Ar雰囲気  
下)で基板を常温まで放冷する。

得られた各エツティング基板は、ともに4μのエ  
ツティング層を有しており、それらの表面は気相エ

まで降温させ、ここでAsH<sub>3</sub>ガスの供給を止め  
る。

次いで、Ar雰囲気中で常温まで放冷する  
(100℃以下になつたら試料を取り出してもよ  
い)。

以上により製作されたGaAsウェハを第4  
図に示す構造の赤外発光ダイオードに組立てた。

ただし、A=800μ、B=500μ、C=  
150μ、D=8~10μ、E=120~135  
μである。

この赤外発光ダイオードのV-I特性および発  
光出力に関し、得られた結果を第5図および第1  
表にそれぞれ示す。

No.	発光出力 (mw)	
	本 発 明	従 来 法
1	0.31	0.26
2	0.32	0.30
3	0.82	0.21
4	0.31	0.18
5	0.33	0.12
6	0.32	0.19
7	0.81	0.13
8	0.32	0.22
9	0.29	0.24
10	0.32	0.27
平均	0.32	0.21

本発明により得られる赤外発光ダイオードは、従来のそれに比べてV-I特性はハードであり、また発光出力は約80%向上し、かつばらつきも少ないことが容易に理解される。

図面の簡単な説明

A } 発光ダイオード寸法  
B }  
C }  
D }  
E }

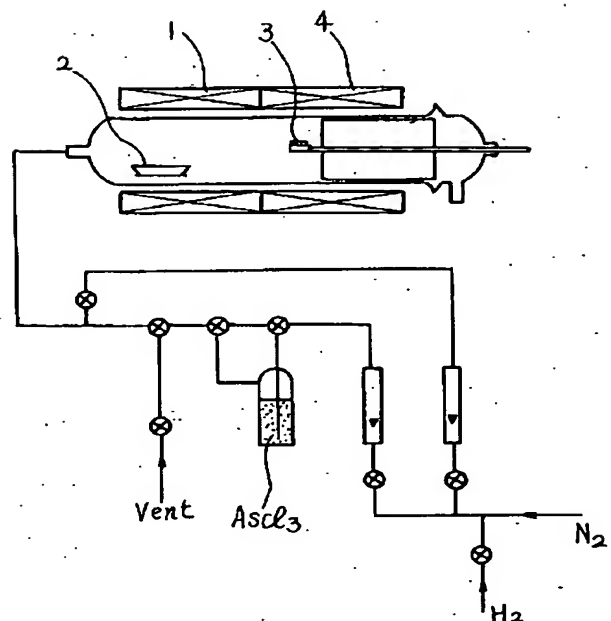
代理人 弁理士 高橋明夫

第1図は従来法に通用される気相成長装置例の1部断面説明図、第2図は本発明に通用される気相成長装置例の1部断面説明図、第3図は本発明実施例におけるエッチング温度とエッチング速度との関係を説明する図、第4図は本発明実施例によりエッチングされたGaAs基板から作成された発光ダイオードの構造図、第5図は第6図に示す発光ダイオードの電圧-電流特性を従来法により得られる発光ダイオードのそれと比較して説明する図である。

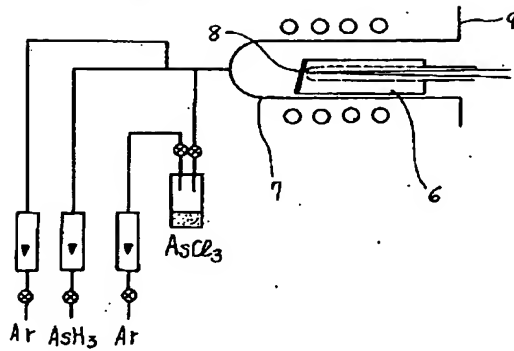
符 号 の 説 明

- 1 第1(加熱)管
- 2 Ga発生源
- 3 GaAs基板
- 4 第2(加熱)管
- 5 反応管
- 6 グラフアイト加熱治具
- 7 反応炉
- 8 被エッチング基板
- 9 フランジ

第1図



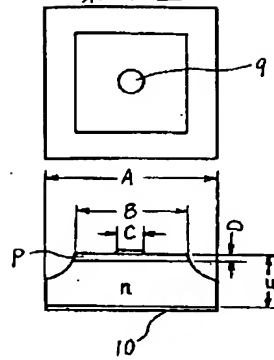
第2図



第3図



第4図



第5図



## 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1通
- (2) 図 面 1通
- (3) 要 件 状 1通
- (4) 特 許 願 本 1通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

## 発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町8丁目1番1号  
 株式会社 日立製作所 日立研究所内  
 氏 名 菅 原 良 孝

## 手 続 補 正 書 (方式)

昭和50年4月11日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

事 件 の 表 示

昭和49年 特許願 第 148137 号

発 明 の 名 称 半導体物質の気相エッチング処理  
方法

補 正 を す る 者

事件との関係 特許出願人  
 名 称 (510) 株式会社 日立製作所

代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
 株式会社 日立製作所内 電話 東京270-2111 (本代表)  
 氏 名 (6189) 弁 理 士 高 橋 明 夫

補正命令の日付 昭和50年3月25日

補 正 の 対 象 明細書の発明の詳細な説明の欄

補 正 の 内 容 明細書の発明の詳細な説明第15  
 頁を別紙と差替える。

特許庁  
50.4.11

第 1 表

No	発光出力 (mw)	
	本発明	従来法
1	0.31	0.26
2	0.32	0.30
3	0.32	0.21
4	0.31	0.18
5	0.33	0.12
6	0.32	0.19
7	0.31	0.13
8	0.32	0.22
9	0.29	0.24
10	0.32	0.27
平均	0.32	0.21

本発明により得られる赤外発光ダイオードは、  
従来のそれに比べてV-I特性はハードであり、  
また発光出力は約30%向上し、かつばらつきも  
少ないことが容易に理解される。

図面の簡単な説明